

# PHOTOELECTRIC CONVERTING ELEMENT AND PHOTOELECTRIC CHEMICAL BATTERY

Publication number: JP2000294306

Publication date: 2000-10-20

Inventor: NAKAMURA SHIGERU

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: *H01L31/04; H01G9/20; H01M14/00; H01L51/00; H01L51/30; H01L31/04; H01G9/20; H01M14/00; H01L51/00; H01L51/05; (IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04*

- European: H01G9/20D2; H01G9/20M

Application number: JP19990098707 19990406

Priority number(s): JP19990098707 19990406

Report a data error here

## Abstract of JP2000294306

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent short-circuit inside of an element without deteriorating the photoelectric converting performance by mounting a spacer layer including the substantially insulating particles between a semiconductor fine particle layer and a counter electrode, forming the element with a conductive base and a charge moving layer. **SOLUTION:** A photoelectric converting element sensitized by a coloring matter, consists of a conductive base, a semiconductor film (photosensitive layer) mounted on the conductive base and sensitized by a coloring matter and the like, a charge moving layer and a counter electrode. In the photoelectric converting element, a spacer layer substantially composed of insulating particles, is mounted between the semiconductor film and the counter electrode for preventing the short-circuit therebetween. As the substantially insulating particles, the oxide glass or crystalline oxide as a substance of below 10-3 siemens/cm of conductivity is used. The insulating particles, for example, the oxide glass including silicon, boron or phosphorus, have a particle size of 5-1000 times of that of the semiconductor fine particles acting as the electrode, preferably 5-1000 times.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-294306  
(P2000-294306A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース <sup>(参考)</sup>
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願平11-98707	(71) 出願人	000003201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成11年4月6日 (1999. 4. 6)	(72) 発明者	中村 茂 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一 Fターム(参考) 5F051 AA14 AA20 BA17 DA20 5H032 AA06 AS19 CC06 CC11 HH05

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電気化学電池

(57) 【要約】

【課題】 光電変換の性能を劣化させることなく、素子内部での短絡を防いだ光電変換素子および光電気化学電池を提供することにある。

【解決手段】 導電性支持体、この上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子層、電荷移動層および対極を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層と対極の間に、実質的に絶縁性の粒子を含有するスペーサー層が設置されていることを特徴とする光電変換素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体、この上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子層、電荷移動層および対極を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層と対極の間に、実質的に絶縁性の粒子を含有するスペーサー層が設置されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記スペーサー層が半導体微粒子層上の対極側に一体化して設置されている請求項1の光電変換素子。

【請求項3】 前記絶縁性の粒子が、珪素、硼素およびリンから選ばれる少なくとも1つの元素を含むアモルファス酸化物、または酸化アルミニウムからなる請求項1または2の光電変換素子。

【請求項4】 前記絶縁性の粒子の平均粒径が、半導体微粒子の平均粒径の5倍以上1000倍以下である請求項1～3のいずれかの光電変換素子。

【請求項5】 前記半導体微粒子層が酸化チタンを含む請求項1～4のいずれかの光電変換素子。

【請求項6】 前記色素が金属錯体色素またはポリメチン色素である請求項1～5のいずれかの光電変換素子。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換素子およびこれを用いた光電気化学電池に関し、詳しくは色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および光電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化ヒンジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

【0003】こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737～740頁、1991年) および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安定な酸化物半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は用いられる色素の吸収がブロードなため、可視光

線のほぼ全ての波長領域の光を電気に変換できることである。

【0004】しかしながら太陽電池として実用化するには、電荷移動層の耐久性の向上が重要な課題であった。初期の検討では電荷移動層としてレドックス化合物の有機溶媒溶液が用いられたが、これらの素子においては有機溶媒の飛散が起き、性能の劣化が大いとの問題があった。これを解決する方法として、高沸点の溶媒の使用、また低温溶融媒、固体状の電荷輸送材料の使用が検討されてきたが、これらの電荷移動層では、電荷の移動が遅くなる傾向にあるため、層の厚みを薄くすることが必要であった。

【0005】従来素子では、半導体微粒子を担持した支持体と対極を担持した支持体との間にスペーサーを介して挟み込むことで、負極となる酸化物半導体層と対極との直接接点による短絡を防止するのが一般的であった。

【0006】しかしながら、スペーサーによる方法では、電荷移動層の厚みを薄くするために電極間距離を狭くしようとすると、半導体微粒子層の厚みの変動およびスペーサー厚みの変動により電極の直接的な接触による短絡がしばしば発生するという問題が発生した。

【0007】電荷移動層が固体である場合には電荷移動層自体がスペーサー層として機能するがこの場合でも半導体電極あるいは対極の微細な凹凸によって部分的な短絡が起こる場合があり、やはり安定した性能を得ることが困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光電変換の性能を劣化させることなく、素子内部での短絡を防いだ光電変換素子および光電気化学電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により、達成された。

(1) 導電性支持体、この上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子層、電荷移動層および対極を有する光電変換素子において、該半導体微粒子層と対極の間に、実質的に絶縁性の粒子を含有するスペーサー層が設置されていることを特徴とする光電変換素子。

(2) 前記スペーサー層が半導体微粒子層上の対極側に一体化して設置されている上記(1)の光電変換素子。

(3) 前記絶縁性の粒子が、珪素、硼素およびリンから選ばれる少なくとも1つの元素を含むアモルファス酸化物、または酸化アルミニウムからなる上記(1)または(2)の光電変換素子。

(4) 前記絶縁性の粒子の平均粒径が、半導体微粒子の平均粒径の5倍以上1000倍以下である上記(1)～(3)のいずれかの光電変換素子。

(5) 前記絶縁性の粒子の平均粒径が、半導体微粒子の平均粒径の5倍以上100倍以下である上記(1)～(4)のいずれかの光電変換素子。

(6) 前記半導体微粒子層が酸化チタンを含む上記(1)～(5)のいずれかの光電変換素子。

(7) 前記色素が金属錯体色素またはポリメチン色素である上記(1)～(6)のいずれかの光電変換素子。

(8) 上記(1)～(7)のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

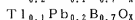
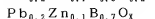
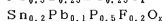
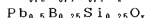
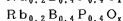
【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の光電変換素子および光電気化学電池の構成と材料について詳述する。本発明において色素増感した光電変換素子は導電性支持体、導電性支持体上に設置される色素等により増感した半導体膜(感光層)、電荷移動層および対極からなる。ここでは、この光電変換素子を外部回路で仕事をさせる電池用途に使用できるようにしたものを光電気化学電池とよぶ。感光層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。感光層に入射した光は色素等を励起する。励起された色素等はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素等から半導体微粒子の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体に到達する。この時色素等の分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては導電性支持体上の電子が外部回路で仕事をしながら対極および電荷移動層を経て色素等の酸化体に戻り、色素等が再生する。半導体膜はこの電池の負極として働く。なお、本発明ではそれぞれの層の境界において(例えば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など)、各層の構成成分同士が相互に拡散して混合していてもよい。但し、半導体膜と対極は直接接触してはいけない。

【0011】本発明は、上記の半導体膜と対極の短絡を防止するために、両者の間に実質的に絶縁性の粒子からなるスペーサー層を設置することを特徴とする。本発明の実質的に電気絶縁性の粒子としては、電気伝導度が $10^{-3}$ シーメンス/cm以下の物質であって、電解液に対して不活性な物質であれば任意のものが用いられる。このような物質としては、酸化物ガラスあるいは結晶性酸化物が挙げられる。好ましい酸化物ガラス物質の具体例は、珪素、ホウ素、およびリンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物ガラスである。また、好ましい結晶性酸化物の具体例としては酸化アルミニウムが挙げられる。

【0012】さらに好ましい酸化物ガラスは少なくとも珪素、ホウ素、リンの一つを含み、軟化点が700度以下となるような組成のガラスである。例えば以下のような組成が挙げられるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0013】



【0014】酸化物ガラスは構成原料の酸化物を混合し溶融することにより得られる。得られたガラスは、良く知られた粉碎機と分級機により所定のサイズにして用いる。粉碎機としては例えば振動ボールミル、旋回式ジェットミルが用いられ、分級機としては例えば振動篩、風力分級機が用いられる。

【0015】上記の電気絶縁性粒子は電極として作用する半導体微粒子の5から1000倍の粒子径のもので用いられ、好ましくは5倍から100倍である。

【0016】本発明において、色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

【0017】半導体としてはシリコン、ゲルマニウムのような単体半導体の他に、金属のカルコゲニド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)に代表されるいわゆる化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。金属のカルコゲニドとして好ましくはチタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムと素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。

【0018】また、ペロブスカイト構造を有する化合物として好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸ルチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カルシウムが挙げられる。

【0019】本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的にはSi、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>が挙げられる。さらに好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>であり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。

【0020】本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートル

からマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。

【0021】これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で一次粒子として5〜200nmであることが好ましく、特に8〜100nmであることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径としては0.01〜100 $\mu$ mであることが好ましい。

【0022】また、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは5nm以下であることが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0023】半導体微粒子の作製法は、作花清夫の「ゾルゲル法の科学」アグネ承風社(1988年)、技術情報協会の「ゾルゲル法による薄膜コーティング技術」(1995)等に記載のゾルゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾルゲル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」まであり、第35巻、第9号 1012頁から1018頁(1996)記載のゾルゲル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0024】また酸化チタンの場合には上記のゾルゲル法、ゾルゲル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン物性と応用技術」技報堂出版(1997)に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。

【0025】酸化チタンの場合には上記のゾルゲル法のうち特にパープ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ」第80巻、第12号、3157ページから3171ページ(1997)に記載のもの、とバーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ 第10巻 第9号、2419ページから2425ページ」記載の方法が好ましい。

【0026】導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電剤を含む導電層(導電剤層)を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、もしくは導電性の金属酸化物(インジウム・スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーパしたものと等)が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、0.02〜10 $\mu$ m程度であることが好ましい。

【0027】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては100 $\Omega$ /□以下であり、さらに好ましくは40 $\Omega$ /□以下である。この下限には特に制限はないが、通常0.1 $\Omega$ /□程度である。

【0028】導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、70%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはアラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオクタチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアラレート(PAR)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。透明導電性支持体を用いる場合、光はその支持体側から入射させることが好ましい。この場合、導電性金属酸化物の塗布量はガラスもしくはアラスチックの支持体1 $m^2$ 当たり0.01〜100gが好ましい。

【0029】透明導電性基板の抵抗を下げる目的で金属リードを用いることが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム、銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スputタリング等で設置し、その上にフッ素をドーパした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けることが好ましい。また上記の透明導電層を透明基板に設けたあと、透明導電層上に金属リードを設置することも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は1〜10%、より好ましくは1〜5%である。

【0030】半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、前述のゾルゲル法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、湿式の膜付与方式が比較の有利である。湿式の膜付与方式としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0031】半導体微粒子の分散液を作成する方法としては前述のゾルゲル法その他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉砕しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレ

ート剤などを分散助剤として用いてもよい。

【0032】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましく用いられる。

【0033】湿式印刷方法としては、従来から凸版、オフセット、グラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。

【0034】前記方法の中から、液粘度やウェット厚みにより好ましく膜付与方式を選択する。

【0035】液粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01〜500 Poise）ではエクストルージョン法やキャスト法が好ましく、低粘度液（例えば0.1 Poise以下）ではスライドホッパー法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。

【0036】なお、エクストルージョン法による低粘度液の塗布の場合でも塗布量がある程度の量あれば塗布は可能である。

【0037】また半導体微粒子の高粘度ペーストの塗設にはしばしばスクリーン印刷が用いられており、この手法を使うこともできる。

【0038】このように塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜ウェット膜の付与方式を選択すればよい。

【0039】さらに、半導体微粒子含有層は単層と限定する必要はない。微粒子の粒径の違った分散液を多層塗布することも可能であり、また半導体の種類が異なる、あるいはバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもでき、また一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0040】一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には0.1〜100 μmである。光電気化学電池として用いる場合は1〜30 μmであることが好ましく、2〜25 μmであることがより好ましい。半導体

微粒子の支持体1 m<sup>2</sup>当たりの塗布量は0.5〜400 g、さらには5〜100 gが好ましい。

【0041】半導体微粒子は導電性支持体に塗布した後には粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱処理時間は10分〜10時間程度である。ポリマーフィルムなど融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。また、コストの観点からできる限り低温であることが好ましい。低温化は、先に述べた5 nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸の存在下での加熱処理等により可能である。

【0042】また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大せたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0043】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるよう表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0044】本発明のスペーサー層は、上記半導体微粒子層上（すなわち、対極側であり、支持体と反対側）に設置するのが好ましい。スペーサー層の設置は、前述の半導体微粒子層の塗設と同様の方法で、半導体微粒子層上に設置することができる。スペーサー層はこうにして、半導体微粒子層と一体化しているのが好ましい。スペーサー層の設置は、前述の半導体微粒子層の加熱処理の前でも後でもいいが、スペーサー層設置後に加熱処理をするのが好ましい。

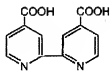
【0045】本発明に使用する色素は金属錯体色素またはメチン色素が好ましい。本発明では、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。そして、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する色素とその割合を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、SO<sub>3</sub>H基、アミノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。また、ポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリ

リウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

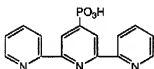
【0046】以下に本発明で好ましく用いられる色素を具体的に説明する。本発明に使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素が好ましく、さらに下記式(1)で表される色素が好ましい。

式(1)  $(A_1)_p Ru B_a B_b B_c$

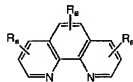
B-1



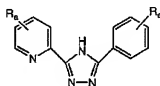
B-3



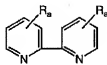
B-5



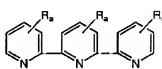
B-7



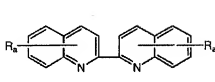
B-2



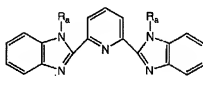
B-4



B-6



B-8



【0048】ここで、 $R_a$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数(以下C数という)1~12個で置換もしくは無置換のアルキル基、C数7~12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6~12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール部分は単環であっても多環(縮合環、環集合)であってもよい。

【0049】本発明に用いられるルテニウム錯体色素と

式(1)中、 $p$ は0~2であり、好ましくは2である。 $Ru$ はルテニウムを表す。 $A_1$ はC1、SCN、 $H_2O$ 、Br、I、CN、 $NC O$ 、およびSeCNから選択される配位子である。 $B_a$ 、 $B_b$ 、 $B_c$ はそれぞれ独立に以下のB-1~B-8から選択される有機配位子である。

【0047】

【化1】

しては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号および特開平7-249790号明細書に記載の錯体色素が挙げられる。

【0050】以下に本発明に使用する金属錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例使用の色素E、H、Kも挙げられる。

【0051】

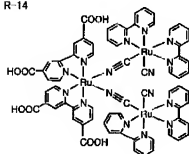
【化2】

No.	A <sub>1</sub>	$\mu$	B <sub>3</sub>	B <sub>6</sub>	B <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	Br	2	B-1	B-1	—	—
R-5	I	2	B-1	B-1	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	2	B-1	B-6	—	H
R-11	CN	2	B-1	B-7	—	H
R-12	Cl	1	B-1	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

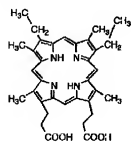
[0052]

【化3】

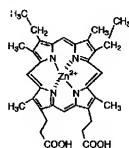
R-14



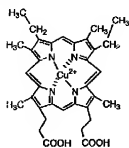
R-15



R-16



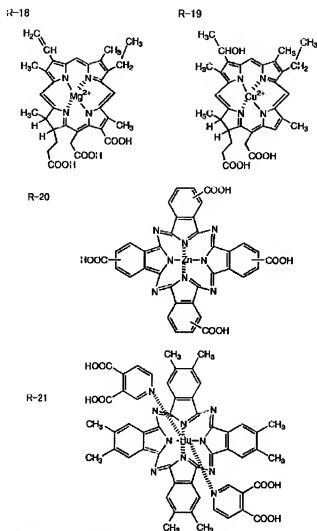
R-17



[0053]

【化4】



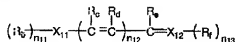


【0054】本発明に使用する色素がメチン色素である場合、以下で説明する式 (II)、式 (III)、式 (IV) または式 (V) で表される色素が好ましい。

【0055】

【化5】

式 (II)



【0056】式中、 $R_b$  および  $R_f$  は各々水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $R_c \sim R_e$  は各々水素原子または置換基を表す。 $R_b \sim R_f$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $X_{11}$  および  $X_{12}$  は各々窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。 $n_{11}$  および  $n_{13}$  は各々 0～2 の整数を表し、 $n_{12}$  は 1～6 の整数を表す。式 (II) で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

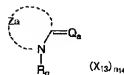
【0057】上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は、置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は、単環でも、多環（縮合環、環集合）であっても

よい。また  $R_b \sim R_f$  によって形成される環は、置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。

【0058】

【化6】

式 (III)



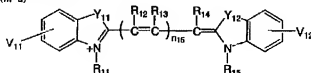
【0059】式中、 $Z_a$  は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 $R_g$  はアルキル基またはアリール基である。 $Q_a$  は式 (III) で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。 $X_{13}$  は電荷均衡対イオンを表し、 $n_{14}$  は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上 10 以下の数を表す。

【0060】上記の  $Z_a$  で形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。また、アルキル基、アリール基は置換基を有

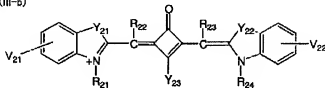
していてもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0061】式(III)で表される色素は、下記式(III)

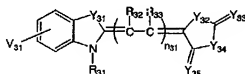
(III-a)



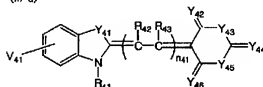
(III-b)



(III-c)



(III-d)



【0063】式(III-a)～(III-d)中、R<sub>11</sub>～R<sub>15</sub>、R<sub>21</sub>～R<sub>24</sub>、R<sub>31</sub>～R<sub>33</sub>、およびR<sub>41</sub>～R<sub>43</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>21</sub>、Y<sub>22</sub>、Y<sub>31</sub>～Y<sub>35</sub>、およびY<sub>41</sub>～Y<sub>45</sub>はそれぞれ独立に酸素、硫黄、セレン、テルル、-CR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>、または-NR<sub>18</sub>-を表す。R<sub>16</sub>～R<sub>19</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。Y<sub>23</sub>はO<sup>-</sup>、S<sup>-</sup>、Se<sup>-</sup>、Te<sup>-</sup>、または-NR<sub>18</sub>-を表す。

【0064】V<sub>11</sub>、V<sub>12</sub>、V<sub>21</sub>、V<sub>22</sub>、V<sub>31</sub>、およびV<sub>41</sub>はそれぞれ独立に置換基を表し、n<sub>15</sub>、n<sub>31</sub>およびn<sub>41</sub>はそれぞれ独立に1～6の整数を表す。式(III-a)～(III-d)で表される化合物は、分子全体の電荷に応じて対イオンを有しているもよい。

【0065】上記におけるアルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有しているもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、アリール基、複素環基は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0066】以上のようなポリメチン色素の具体例はM. Okawara, T. Kitao, T. Hirasima, M. Matuoka著Organic Colorants (Elsevier) 等に詳しく記載されている。

～a)～(III-d)で表される色素であることが好ましい。

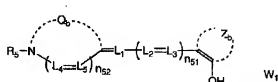
【0062】

【化7】

【0067】

【化8】

式(IV)



【0068】式(IV)中、Q<sub>6</sub>は5員または6員の含窒素ヘテロ環を完成するために必要な原子団を表し、Q<sub>6</sub>は縮環していてもよく、また置換基を有しているもよい。Q<sub>6</sub>で完成されるヘテロ環の好ましい例としては、ベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ベンゾセレーナゾール核、ベンゾテルラゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、ベンゾイミダゾール核、チアゾリン核、インドレニン核、オキサジアゾール核、チアゾール核、イミダゾール核が挙げられるが、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ベンゾイミダゾール核、ベンゾセレーナゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、インドレニン核であり、特に好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核、インドレニン核である。環

上の置換基としては、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシなど)、アリーロキシ基 (フェノキシなど)、アルキル基 (メチル、エチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、メトキシエチル、アリル、ベンジルなど)、アルキルチオ基 (メチルチオ、エチルチオなど)、アルケニル基 (ビニル、1-プロペニルなど)、アリール基ないし複素環基 (フェニル、チエニル、トルイル、クロロフェニルなど) などが挙げられ

(ア)



(イ)



(ウ)



(エ)



(オ)



【0071】 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ および $L_5$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいメチン基を表す。置換基としては、置換または無置換のアルキル基 (好ましくは炭素原子数1ないし12、さらに好ましくは1ないし7のものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、2-カルボキシエチル、ベンジルなど)、置換または無置換のアリール基 (好ましくは炭素原子数6ないし10、さらに好ましくは6ないし8のものであり、例えば、フェニル、トルイル、クロロフェニル、o-カルボキシフェニル)、複素環基 (例えば、ビリジル、チエニル、フラニル、ビリジル、バルビツール酸)、ハロゲン原子 (例えば、塩素、臭素)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ)、アミノ基 (好ましくは炭素原子数1ないし12、さらに好ましくは6ないし12のものであり、例えば、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、4-アセチルピペラジン-1-イル)、オキソ基などが挙げられる。これらのメチン基上の置換基は互いに連結してシクロペンテン環、シクロヘキセン環、スクアリウム環などの環を形成してもよく、あるいは脂色団と環を形成することもできる。

【0072】 $n_0$ は0から4までの整数を表し、好ましくは0から3である。 $n_2$ は0または1である。

【0073】 $R_5$ は置換基を表す。置換基としては好ましくは置換基を有してもよい芳香族基または置換基を有していてもよい脂肪族基であり、芳香族基の炭素原子数は好ましくは1ないし16、さらに好ましくは5ないし6

る。

【0069】 $Z_6$ は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子および水素原子から選ばれる原子により構成された、3ないし9員環を完成するために必要な原子団を表す。 $Z_6$ によって完成される環として好ましくは4ないし6個の炭素によって骨格が形成される環であり、より好ましくは以下の(ア)～(オ)で表されるものであり、最も好ましくは(ア)である。

【0070】

【化9】

である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1ないし10、さらに好ましくは1ないし6である。無置換の脂肪族基および芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

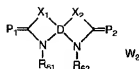
【0074】 $W_1$ は電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その脂色団および置換基に依存する。置換基が解離性基を有する場合、解離して負電荷を持っても良く、この場合にも分子全体の電荷は $W_1$ によって中和される。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオン (例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ビリジニウムイオン) およびアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えば、ハロゲン陰イオン (例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン)、置換アリアルスルホン酸イオン (例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン)、アリアルジスルホン酸イオン (例えば、1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン (例えば、メチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。

【0075】さらに電荷均衡対イオンとしてイオン性ポリマーあるいは、色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい、金属錯イオン（例えば、ビスベンゼン-1, 2-ジチオオラトニカル(III)）も可能である。

【0076】

【化10】

式 (V)



【0077】式 (V) においてDは少なくとも4官能以上の芳香族基を示し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に硫黄原子、セレン原子、C<sub>R63</sub>R<sub>64</sub>またはC<sub>R65</sub>=C<sub>R66</sub>を表す。ここでR<sub>63</sub>~R<sub>66</sub>はそれぞれ水素原子またはアルキル基である。R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub>はそれぞれアルキル基または芳香族基であり、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。W<sub>2</sub>は電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを示す。

【0078】式 (V) について更に詳しく説明する。式 (V) 中、Dは少なくとも四官能以上の芳香族基を示す。このような芳香族基の例としては、これらの基が誘導される芳香族炭化水素としてベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどが挙げられ、芳香族ヘテロ環としてはアントラキノ、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサンテン、チアントレンなどが挙げられ、これらは連結部分以外に置換基を有していても良い。Dで表される芳香族基として好ましくは芳香族炭化水素の誘導基であり、さらに好ましくはベンゼンまたはナフタレンの誘導基である。

【0079】X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、好ましくは硫黄原子またはC<sub>R63</sub>R<sub>64</sub>であり、最も好ましくはC<sub>R63</sub>R<sub>64</sub>である。

【0080】P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>はそれぞれ独立にポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を表す。P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>により、いかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ログシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。この際、シアニン色素には色素を形成するメチン鎖上の置換基がスクアリウム環やクロコニウム環を形成し

たものも含んでいる。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社(ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」, 第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。シアニン色素、メロシアニン色素、ログシアニン色素の式は、米国特許第5、340、694号第21、22頁の(XI)、(XI I)、(XI I I)に示されているもの好ましい。また、P<sub>1</sub>およびP<sub>2</sub>によって形成されるポリメチン色素の少なくともいずれか一方のメチン鎖部分にスクアリウム環を有するものが好ましく、両方に有するものがさらに好ましい。

【0081】R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub>は芳香族基または脂肪族基であり、これらは置換基を有していてもよい。芳香族基の炭素原子数は好ましくは5ないし16、さらに好ましくは5ないし6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1ないし10、さらに好ましくは1ないし6である。無置換の脂肪族基、芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

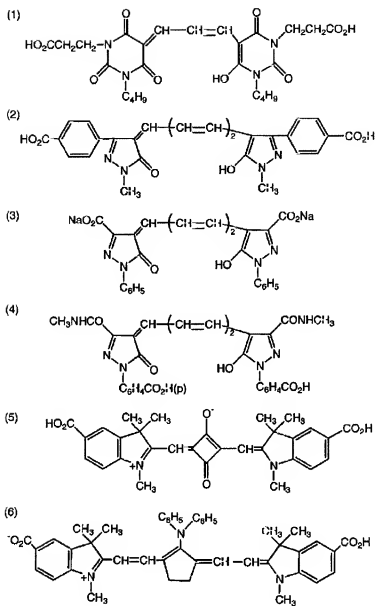
【0082】式 (V) はR<sub>61</sub>、R<sub>62</sub>、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>のうち少なくともひとつに酸性基を有することが好ましい。ここで酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、例としてはカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸、ホウ酸などが挙げられ、好ましくはカルボン酸である。またこのような酸性基はプロトンを放出して解離した形を探っていても良い。

【0083】W<sub>2</sub>は式 (IV) のW<sub>1</sub>と同義である。

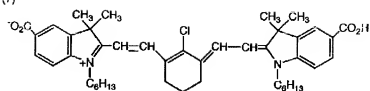
【0084】以下に式 (II) ~ (V) で表されるポリメチン色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例使用の色素B、D、F、G、I、Kも挙げられる。

【0085】

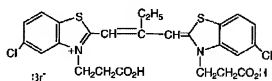
【化11】



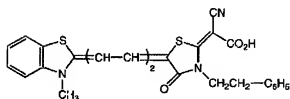
(7)



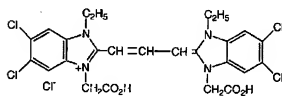
(8)



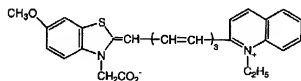
(9)



(10)

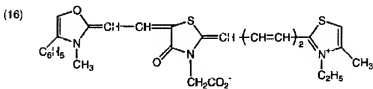
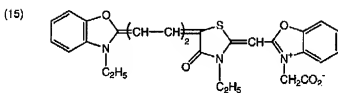
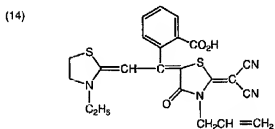
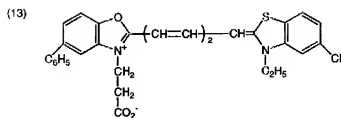
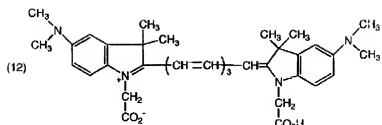


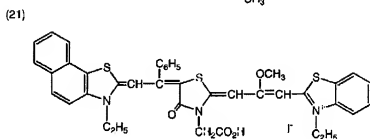
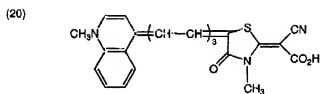
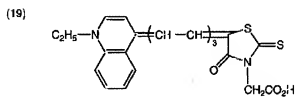
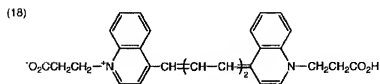
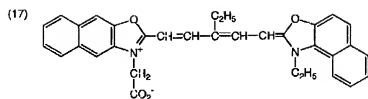
(11)



【0087】

【化13】



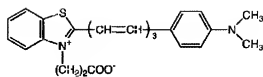


【0089】

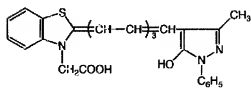
【化15】



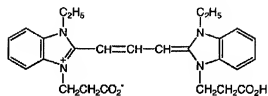
(22)



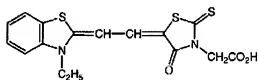
(23)



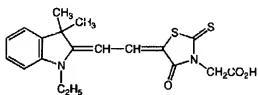
(24)



(25)



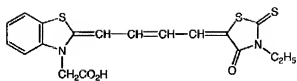
(26)



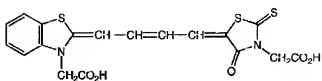
【 0090 】

【 化 16 】

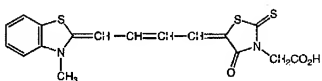
(27)



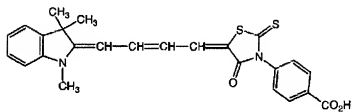
(28)



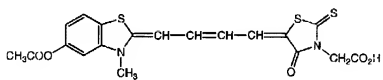
(29)



(30)



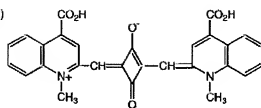
(31)



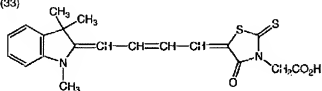
【 0091 】

【 化 17 】

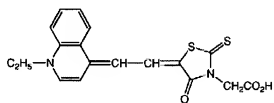
(32)



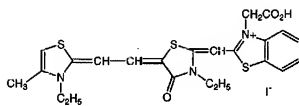
(33)



(34)



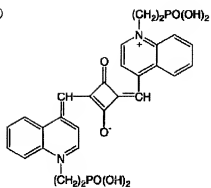
(35)



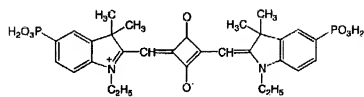
【0092】

【化18】

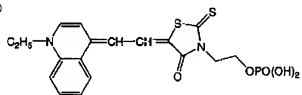
(36)



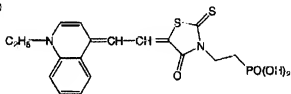
(37)



(38)



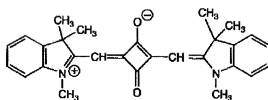
(39)



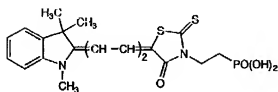
【 0093 】

【 化 19 】

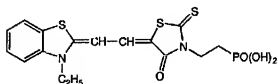
(40)



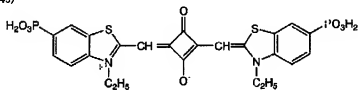
(41)



(42)

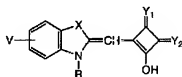


(43)



【 0094 】

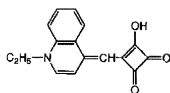
【 化 20 】



色素	X	V	R	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
S-1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	O	O
S-2	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	O	O
S-3	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	S
S-4	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CN) <sub>2</sub>	O
S-5	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CN) <sub>2</sub>	C(CN) <sub>2</sub>
S-6	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O
S-7	S	5, 6-ベンゾ	Cl <sub>3</sub>	O	O
S-8	O	H	CH <sub>3</sub>	O	O
S-9	Se	H	CH <sub>3</sub>	O	O
S-10	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	O	O
S-11	-CH=CH-	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O

【 0095 】

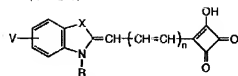
【 化 21 】



(S-12)

【0096】

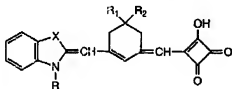
【化22】



色素	X	V	R	n
S-13	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1
S-14	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4, 5-ベンゾ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
S-15	S	H	CH <sub>3</sub>	2
S-16	S	5, 6-ベンゾ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
S-17	S	5, 6-ベンゾ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4
S-18	O	H	CH <sub>3</sub>	1

【0097】

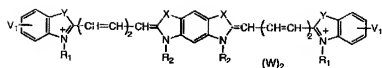
【化23】



色素	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R
S-19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
S-20	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
S-21	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
S-22	O	Ph	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

【0098】

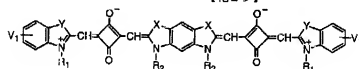
【化24】



色素	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	W
S-23	S	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	I <sup>-</sup>
S-24	S	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5-COOH	I <sup>-</sup>
S-25	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-COOH	I <sup>-</sup>
S-26	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl <sup>-</sup>
S-27	O	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I <sup>-</sup>

【0099】

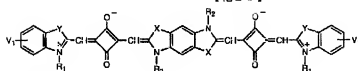
【化25】



色素	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>
S-28	S	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
S-29	S	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	4, 5-ベンゾ
S-30	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-COOH
S-31	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-COOH
S-32	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>

【0100】

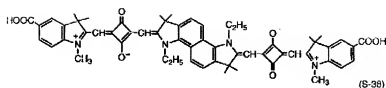
【化26】



色素	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>
S-33	S	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
S-34	S	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5-SO <sub>3</sub> H
S-35	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-COOH
S-36	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	4, 5-ベンゾ
S-37	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>

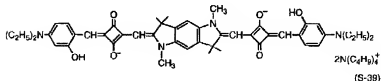
【0101】

【化27】



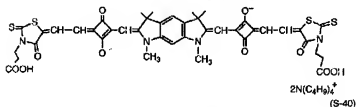
【0102】

【化28】



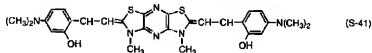
【0103】

【化29】



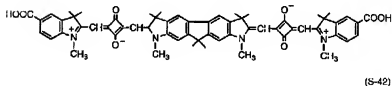
【0104】

【化30】



【0105】

【化31】



【0106】式(II)および式(III)で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special Topics in heterocyclic chemistry)」, 第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロックス・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodt's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルゼビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨー

ク、英国特許第1,077,611号などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0107】本発明に用いられる式(IV)で表される化合物の合成は、Dyes and Pigments第21巻227~234頁などの文献の記載を参考にして行える。また、式(V)で表される化合物の合成は、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal 第40巻3号253~258頁、Dyes and Pigments 第21巻227~234頁およびこれらの文献中に引用された文献の記載等を参考にして行える。

【0108】半導体微粒子に色素を吸着させる方法は色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を塗設した作用電極を浸漬するか、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に塗布して吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法などが使える。後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。本発明では、半導体微粒子層の上にスペーサー層



を塗設した後、前者の方法により、半導体微粒子に色素を吸着させるのが好ましい。

【0109】液粘度も半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.1～5.0 Poise）ではエクストルージョン法、各種印刷法が、低粘度液（例えば0.1 Poise以下）ではスライドホッパー法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が適して、均一な膜にすることが可能である。

【0110】このように色素塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜付与方式を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0111】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄によって除去することが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのがよい。また、吸着色素量を増大させるため、加熱処理を吸着前に行うことが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さず40～80℃の間で素早く色素を吸着させることも好ましい。

【0112】色素の使用量は、全体で、支持体1m<sup>2</sup>当たり0.01～100mモルが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01～1mモルが好ましい。このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少なすぎると増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0113】また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシ基を有するステロイド化合物（例えばコル酸）等が挙げられる。また、紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0114】また、余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよい有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0115】以下、電荷移動層と対極について詳しく説明する。電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷移動層の例としては酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体（電解液）、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩などが挙げられる。さらには固体電解質や正孔（ホール）輸送材料を用いることもできる。

【0116】本発明で使用する電解液は電解質、溶媒、

および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI<sub>2</sub>とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウゲイド、ビリジニウムヨウゲイド、イミダゾリウムヨウゲイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、Br<sub>2</sub>と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンを組み入れることができる。この中でもI<sub>2</sub>とLiIやビリジニウムヨウゲイド、イミダゾリウムヨウゲイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。また、電解質はEP-718 288号、W095/18456号、J. Electrochem. Soc., Vol. 14 3, No. 10, 3099 (1996)、Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178に記載された室温で溶融状態の塩（溶融塩）を使用することもできる。溶融塩を電解質として使用する場合、溶媒は使用しなくても構わない。

【0117】好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0118】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、スルフォランなど非プロトン極性物

質、水などを用いることができる。

【0119】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなターペチルジジンや、2-ヒコリン、2, 6-グルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

【0120】本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2"(J. R. MacCallum and C. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chin. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0121】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが好ましい例として挙げられる。ゲル電解質を構成するモノマー類はその他に単官能モノマーを含んでいてもよく、アクリル酸または $\alpha$ -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えばN-isopropylアクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなど)、ビニルエステル類(例えば酢酸ビニ

ル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類(例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマル酸、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物(例えばスチレン、p-クロルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、含窒素複素環を有するビニル化合物、4級アンモニウム塩を有するビニル化合物、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルメチルアミド等を好ましく使用することができる。モノマー全量に占める多官能性モノマーの好ましい重量組成範囲は0.5重量%以上70重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0重量%以上50重量%以下である。

【0122】上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法(化学同人)や大津隆行：講座重合反応論1ラジカル重合(1)(化学同人)に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用できるゲル電解質用モノマーは、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができ、特に加熱によってラジカル重合させることが好ましい。架橋高分子が加熱により形成される場合に好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビスイソプロチロニル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート)などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシなどの過酸化系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上10重量%以下である。

【0123】ゲル電解質に占めるモノマー類の重量組成範囲は0.5重量%以上70重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0重量%以上50重量%以下である。

【0124】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ヘビリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキ

ル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなどである。

【0125】本発明では、電解質の替わりに有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアニン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220)、2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-*p*-メトキシフェニル)amin)9,9'-スピロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびM097/10617)、1,1'-ビス{4-(*p*-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアン化合物(特開59-194393号公報)、4,4'-ビス[(-N-*p*-トリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアニン等の芳香族ジアン(米国特許第4,764,625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)ナフタレン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアニン基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキザジン構造を有する芳香族ジアン(特開平5-29072号公報)、ジアニノフェニルエナントリジン誘導体(特開平6-45669号)等)に示される芳香族アミン類、 $\alpha$ -オクチルチオフェンおよび $\alpha, \omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, No.7, p.557)、ヘキサドシロドデシルチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1995, 34, No.3, p303-307)、2,8-ジヘキシルアンラ[2,3-b:6,7-b']ジチオフェン(JACS, Vol.120, No.4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.1,2,3,4 (NALMA, WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ

(*p*-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトリルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。また、有機正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol.395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールし(Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)のような塩を添加しても構わない。

【0126】有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。また、正孔輸送材料を電解液の替わりに使用するときは短絡防止のためElectrochim. Acta 40, 643-652 (1995)に記載されているスプレーバイロリシス等の手法を用いて二酸化チタン薄膜を下塗り層として塗設することが好ましい。

【0127】無機固体化合物を電解質の替わりに使用する場合、ヨウ化銅(*p*-CuI)(J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998)1492-1496)、チオシアン化銅(Thin Solid Film s 261 (1995)307-310、J. Appl. Phys. 80(8), 15 October 1996, p4749-4754、Chem. Mater. 1998, 10, 1501-1509、Semicond. Sci. Technol. 10, 1689-1693)等をキャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0128】電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つはスペーサー層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つはスペーサー層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0129】前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0130】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏れ防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピ法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。固体電解質や固体の正

孔（ホール）輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。

【0131】量産化を考える場合、固体化できない電解液や湿式の正孔輸送材料の場合には、塗設後速やかにエッジ部分を封止することで対応も可能であるが、固体化可能な正孔輸送材料の場合は湿式付与により正孔輸送層を膜形成した後、例えば光重合や熱ラジカル重合等の方法により固体化することがより好ましい。このように膜付与方式は液物性や工程条件により適宜選択すればよい。

【0132】なお、電荷移動層中の水分としては10,000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0133】対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として働くものである。対極は通常前述の導電性支持体と同様に導電性を有する支持体を用いることもできるが、強度や密封性が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。具体的に対極に用いる導電性の材料としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーパした等の等）が挙げられる。対極の厚さは、特に制限はないが、3nm以上10 $\mu$ m以下であることが好ましい。金属材料である場合は、その膜厚は好ましくは5 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは5nm以上3 $\mu$ m以下の範囲である。

【0134】感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。本発明において対極としては金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

【0135】対極の塗設については電荷移動層の付与で記したように、電荷移動層の上に付与する場合と先にスペーサー層上に付与する場合の2通りである。いずれの場合も、対極材の種類や電荷移動層の種類により、適宜、電荷移動層上または半導体微粒子含有層上に対極材を塗布、ラミネート、蒸着、貼り合わせなどの方法により形成可能である。例えば、対極を貼り合わせる場合は、上記の導電性材料を塗布、蒸着、CVD等の手法により導電層として設けられた基板を貼り合わせることができ、また、電荷移動層が固体の場合には、その上に直接、前述の導電性材料を塗布、メッキ、PVD、CVD等の手法で対極を形成することができる。

【0136】さらに、作用電極の導電性支持体または対

極に保護層、反射防止膜など、必要な他の機能の層を設けることも可能である。このような層を多層にて機能分離させる場合、同時多層塗布や逐次塗布することが可能であるが、生産性を優先させると同時多層塗布がより好ましい。同時多層塗布では、生産性および膜付与均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。また、これらの機能層はその材料により、蒸着や貼り付けなどの手法を用いて設けることもできる。

【0137】本発明の光電気化学電池では構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。

【0138】次に本発明の光電変換素子をいわずの太陽電池に適用する場合のセル構造およびモジュール構造について説明する。

【0139】色素増感型太陽電池のセル内部の構造は、基本的には上述した光電変換素子や光電気化学電池と同じであるが、図2または図3に示すように目的に合わせて様々な形態が可能である。大きく二つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造（図2（a）（d）、図3（g））、片面からのみ可能なタイプ（図2（b）（c）、図3（e）（f）（h））である。

【0140】図2（a）は、透明導電層12間に、色素吸着半導体微粒子含有層である色素吸着TiO<sub>2</sub>層14と、スペーサー層10、および電荷移動層11とを介在させた構造である。図2（b）は、透明基板13上に一部金属リード9を設け、さらに透明導電層12を設け、色素吸着TiO<sub>2</sub>層14、スペーサー層10、電荷移動層11および金属層8をこの順で設け、さらに支持基板15を配置した構造である。図2（c）は、支持基板15上にさらに金属層8を有し、色素吸着TiO<sub>2</sub>層14とスペーサー層10を設け、さらに電荷移動層11と透明導電層12とを設け、一部に金属リード9を設けた透明基板13を、金属リード9側を内側にして配置した構造である。図2（d）は、透明基板13の上に一部金属リード9を設け、さらに透明導電層12を設けたものの間に色素吸着TiO<sub>2</sub>層14とスペーサー層10と電荷移動層11とを介在させた構造である。図3（e）は、透明基板13上に透明導電層12を有し、色素吸着TiO<sub>2</sub>層14とスペーサー層10を設け、さらに電荷移動層11および金属層8を設け、この上に支持基板15を配置した構造である。図3（f）は、支持基板15上に金属層8を有し、色素吸着TiO<sub>2</sub>層14とスペーサー層10を設け、さらに電荷移動層11および透明導電層12を設け、この上に透明基板13を配置した構造である。図3（g）は、透明導電層12を有する透明基板13間に、透明導電性層12を内側に設け、色素吸着TiO<sub>2</sub>層14とスペーサー層10および電荷移動層11を介在させた構造である。図3（h）は、支持基板15上に金属層8を設け、色素吸着TiO<sub>2</sub>層14およびスペ

ーサー層10を設け、さらに固体の電荷移動層16を設け、この上に一部金属層8または金属リード9を有する構造である。

【0141】本発明の色素増感型太陽電池のモジュール構造は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様の構造をとる。一般的には、金属・セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上に充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造とすることができるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込むことも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造あるいはアモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型などのモジュール構造が可能である。これらのモジュール構造は使用目的や使用場所（環境）により適宜選択できる。本発明の素子を基板一体型でモジュール化した例を図4に示す。

【0142】図4の構造は、透明基板13の一方の面上に透明導電層12を有し、この上に色素吸着 $TiO_2$ 層14とさらにスパーサー層10、固体の電荷移動層16および金属層8を設けたセルをモジュール化したものであり、透明基板13の他方の面には反射防止層17が設けられている。この場合、入射光の利用効率を高めるために、感光部である色素吸着 $TiO_2$ 層14の面積比率（光の入射面である透明基板13側から見たときの面積比率）を大きくした方が好ましい。

【0143】スーパーストレートタイプやサブストレートタイプの代表的な構造は、片側または両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に、一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル間が金属リードまたはフレキシブル配線等によって接続されており、外縁部に集電電極を配置して、発生した電力を外部に取り出す構造になっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率アップのため、目的に応じ、エチレンビニルアセテート（EVA）等様々な種類のプラスチックフィルムまたは充填樹脂の形で用いることができる。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所を使う場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成したり、または、上記充填・封止材料を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすることも可能である。支持基板の周囲は、内部の密封およびモジュールの剛性確保のため、金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材で密封シールする。

【0144】また、セルそのものや支持基板、充填材および封止材に可塑性の素材を用いれば、曲面上に太陽電池を構成することもできる。このように、使用目的や使用環境に合わせて様々な形状・機能を持つ太陽電池を製作することができる。

【0145】スーパーストレートタイプの太陽電池モジュールは、例えば、基板供給装置から送り出されたフロント基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルを封止材・セル間接続用リード線・背面封止材等と共に順次積層した後、背面基板または背面カバーを乗せ、外縁部にフレームをセットして作ることができる。

【0146】一方、サブストレートタイプの場合、基板供給装置から送り出された支持基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルをセル間接続用リード線・封止材等と共に順次積層した後、フロントカバーを乗せ、周縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0147】図4に示した構造のモジュールは、支持基板上に透明電極・感光層・電荷移動層・裏面電極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ・選択エッチング・CVD・PVDといった半導体プロセス技術、あるいはパターン塗布または広幅で塗布した後レーザースクライピングやプラズマCVM（Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載）または研削等の機械的手法などの方法でパターンニングすることができ、これらにより所望のモジュール構造を得ることができる。

【0148】以下にその他の部材や工程について詳述する。封止材料としては、液状のEVA（エチレンビニルアセテート）やフッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂混合物フィルム状のEVA等、耐候性付与・電気絶縁性付与・集光効率向上・セル保護性（耐衝撃性）向上等の目的に応じ様々な素材が使用可能である。

【0149】これらを、セル上に固定する方法としては、封止材の物性に合わせ、フィルム状の素材ではロール加圧後加熱密着や真空加圧後加熱密着、液またはペースト状の材料ではロールコート、バーコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の様々な方法がある。

【0150】また、透明フィルアを封止材に混入して強度を上げたり、光透過率を上げることもできる。

【0151】モジュール外縁と周縁を囲むフレームとの間は、耐候性・防湿性が高い樹脂を使って封止するとよい。

【0152】支持基板としてPET・PEN等の可塑性素材を用いる場合は、ロール状の支持体を繰り出してその上にセルを構成した後、上記の方法で連続して封止層を積層することができ、生産性の高い工程を造ることができる。

【0153】発電効率を上げるため、モジュールの光取り込み側の基板（一般的には強化ガラス）の表面には反射防止処理が施される。これには、反射防止膜をラミネートする方法、反射防止層をコーティングする方法がある。

【0154】また、セルの表面をグルーピングまたはテクスチャリング等の方法で処理することによって入射し

た光の利用効率を高めることが可能である。

【0155】発電効率を上げるためには、光を損失なくモジュール内に取り込むことが重要だが、光電変換層を透過してその内側まで到達した光を反射させて光電変換層側に効率良く戻すことも重要である。このためには、支持基板面を鏡面研磨した後、AgやAl等を蒸着またはメッキする方法、セルの最下層にAl-MgまたはAl-Tiなどの合金層を反射層として設ける方法、あるいは、アニール処理によって最下層にテクスチャー構造を作り反射率を高める方法等がある。

【0156】発電効率を上げるためには、セル間接続抵抗を小さくすることが、内部電圧降下を抑える意味で重要である。

【0157】ワイヤーボンディングや導電性のフレキシブルシートで接続するのが一般的だが、導電性粘着テープや導電性接着剤を使ってセルの固定機能と電気的な接続機能を兼ねる方法、導電性ホットメルトを所望の位置にパターン塗布する方法等がある。

【0158】ポリマーフィルムなどのフレキシブル支持体を使った太陽電池では、ロール状の支持体を送り出しながら半導体の塗設の説明で示した方法によって、順次、セルを形成・所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールして、電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and S

olar Cells, 48, p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。

【0159】フレキシブル支持体の太陽電池では、更にこれを曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

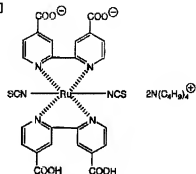
【0160】

【実施例】以下、本発明を比較例とともに示す実施例によって具体的に説明する。実施例および比較例で用いた色素ならびに電解質は下記に示す通りである。

【0161】

【化32】

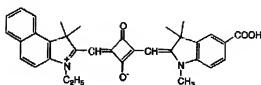
【色素-1】



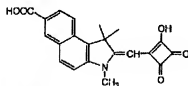
【0162】

【化33】

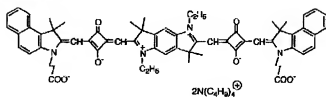
色素-2



色素-3



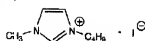
色素-4



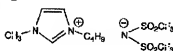
【0163】

【化34】

電解質-1



電解質-2



## 【0164】【実施例1】

## 1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の調製

オートクレーブ温度を230℃にした以外はバルベらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサイエティ 80巻3157頁記載の方法と同様の方法で二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を得た。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール(分子量20,000、和光純薬製)を添加し、混合して塗布液を得た。

## 【0165】2. アルミナ粒子含有塗布液の調製

平均粒径約0.8μmのアルミナ粉末18gに、2%のCMC水溶液120gと水150mlを加え、ホモジナイザーを用いて、1000rpm、3分間攪拌して分散液を得た。これにニルフェルエーテルの2%液1mlを加え、塗布液とした。

## 【0166】3. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作成

フッ素をドーパした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス(日本板硝子製、表面抵抗は約10Ω/□)の導電面側に上記1.の二酸化チタン分散液をドクターブレードで100μmの厚みで塗布し、乾燥後さらにこの上に上記2.のアルミナ分散物を25μmの厚みに塗布した。5℃で30分間乾燥した後、電気炉(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタン膜の厚みは約9μm、アルミナ層の厚みは約2μmであった。

【0167】ガラスを取り出し冷却した後、色素-1の

溶液(色素3×10<sup>-4</sup>mol/リットル、溶媒:2-アロパノール)に18時間浸漬した。色素の染着したガラスをエタノールで洗浄し暗所にて自然乾燥させた。色素の吸着量は、二酸化チタンの塗布面積1m<sup>2</sup>あたりおよそ1.35×10<sup>-3</sup>molであった。

## 【0168】4. 光電気化学電池の作成

上述のようにして作成した色増感されたTiO<sub>2</sub>電極基板(2cm×2cm)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた(図1参照)。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液(ヨウ化テトラブチルアンモニウム0.65mol/リットル、ヨウ素0.05mol/リットルのアセトニトリル溶液)をしみこませてTiO<sub>2</sub>電極中に導入することにより、光電気化学電池Aを得た。また、アルミナ分散物を塗布しない以外は上記と同じである光電気化学電池を比較例として作製した。光電気化学電池AおよびBは、それぞれ同じ方法で5個ずつ作製した(表1)。本実施例により、図1に示したとおり、導電性ガラス1(ガラス上に導電剤層2が設置されたもの)、色素吸着TiO<sub>2</sub>層3、スパーサー層4、電解液5、白金層6およびガラス7を順に積層し、エポキシ系封止剤で封止された光電気化学電池が作製された。

## 【0169】5. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ(ウシオ製)の光を分光フィルター(Oriel社製AM1.5)を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は100mW/cm<sup>2</sup>であった。

【0170】前述の光電気化学電池の導電性ガラスと白金蒸着ガラスにそれぞれ、ワニ口クリップを接続し、模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置(ケースレーSMU238型)にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の開放電圧(V<sub>oc</sub>)、短絡電流密度(J<sub>sc</sub>)、形状因子(FF)、変換効率(η)を一括して表1に記載した。

## 【0171】

## 【表1】

表1

電池	サンプルNo.	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η(%)
A (本発明)	1	13.1	0.71	0.73	5.7
	2	12.7	0.72	0.72	5.5
	3	12.8	0.71	0.73	5.6
	4	13.0	0.71	0.72	5.6
	5	13.2	0.70	0.72	5.6
B (比較例)	1	12.8	0.69	0.55	4.1
	2	13.0	0.70	0.48	3.7
	3	12.9	0.71	0.69	5.3
	4	13.0	0.71	0.60	4.6
	5	12.8	0.70	0.53	4.0

【0172】上記実施例の結果から、比較例においては、FFが低い電池が出る頻度が高いのに対して、本発明になるスペーサー層を設置した電池では、一定の性能が得られることが判る。比較例の性能の悪い素子の抵抗を測定したところシャント抵抗が低く、セル内部での短絡が起きていることが判った。

#### 【0173】【実施例2】

1. 色素吸着電極の作製  
10cm四方の0.1mm厚みのアルミニウム基板上に実施例1と同様に5μm厚の二酸化チタン層とアルミナ層を塗設し、酸素雰囲気下、300℃で30分間焼成して電極を調製した。基板の縁には封止と端子取り出しの為に1cm幅で未塗布部分を残した。次いで表2に示す色素-2、3及び4と添加物を混合してなる色素吸着液を用いた他は実施例1記載の方法で色素を吸着させた。

#### 【0174】

##### 【表2】

表2

成分	濃度
色素-2	$3 \times 10^{-4}$ M
色素-3	"
色素-4	"
コ-ル酸	$4 \times 10^{-2}$ M

(溶媒：DMSO/エタノール=2.5/97.5)

#### 【0175】2. 対極の作製

10cm四方の50μm厚のポリエチレンナフタレートシートにスパッター法を用いてアルミニウムの細線(500μm幅、2μm厚みで5mm間隔)をパターンニングし、その上から全面に白金を10nmの厚みにスパッター法により被覆した。得られたシートの面積抵抗率は0.2Ω/□で、平均光透過率は80%であった。シートの外周部にはEVA系の熱融着材を10μmの厚みで設置した。

【0176】3. 光電気化学電池の作製  
上記の色素吸着電極に転写ローラーにより、電解液を含浸させ、次いで対極シートと重ね合わせて、一対の加圧ローラーに通して圧着せしめた後、周辺部を加熱ローラーで熱融着させることで、シート状の光電気化学電池Cを作製した。また、比較例として、アルミナのスペーサー層が無い他は光電気化学電池Cと同様にして光電気化学電池Dを作製した。これらも、それぞれ5個ずつ作製した。

#### 【0177】4. 光電変換効率の測定

得られた電池を快晴の太陽光下で、光電変換効率を実施例1と同じ測定装置により測定した。それぞれの電池について、性能評価をした結果を表3に示した。

#### 【0178】

##### 【表3】



表3

電池	サンプルNo.	$J_{sc}(mA/cm^2)$	Voc(V)	FF	$\eta(\%)$
C (本発明)	1	8.5	0.69	0.73	4.2
	2	7.9	0.70	0.72	3.9
	3	8.1	0.70	0.73	4.1
	4	8.3	0.71	0.72	4.2
	5	8.6	0.69	0.72	4.1
D (比較例)	1	7.5	0.69	0.45	2.3
	2	6.8	0.68	0.46	2.1
	3	7.2	0.66	0.38	1.8
	4	6.9	0.69	0.44	2.1
	5	7.1	0.68	0.61	2.9

【0179】表3から判るように、比較例では極めて低い性能の電池が出来る頻度が高いのに対して、本発明により所定の性能の電池が安定に作製できることが判る。

【0180】〔実施例3〕実施1と同様にして2.5 $\mu m$ の厚みの二酸化チタン膜を作製し、その上にスペーサー層としてアルミナの代わりにPb/B/P=0.2:0.4:0.4の組成比から成る低融点ガラスの粉末(平均粒子径約0.5 $\mu m$ )を実施例1のアルミナと同様にして分散した液を塗設し焼結した。次いで実施例1と同様にして、色素を吸着させた。得られた電極を表4の組成の常温熔融塩からなる電解液の2 $\mu l$ を広げ、次いで減圧下で30分間放置することで電極内に電解液を完全に浸透させた。その後、実施例1と同じ対極を重ね合わせた。

【0181】重ね合わせた状態で固定した電池E及び、外部より1kg/cm<sup>2</sup>の圧力を掛けることで、色素吸着電極と対極とを互いに接するまで接近させた電池Fを作製した。また比較用としてスペーサー層が無い以外は同じである電池G及びHを作製した。電池E~Hは、それぞれ3個ずつ作製した。

【0182】

【表4】

表4

成分	重量	
電解質-1	b	g
電解質-2	b	g
ヨウ素	0.3	g

【0183】得られた電池を実施例1と同じ方法で性能評価した結果を表5に示した。比較用の電池Gでは短絡電流が小さい。電極間の距離を減じた電池Hでは短絡電流の増加が達成出来るもののフィルファクターはさらに低いレベルとなって変換効率は向上しない。これに対して本発明になるスペーサー層を設置し、電極間距離を最小とした電池Fでは、短絡電流の増加とフィルファクターが増加し、変換効率の大幅な増加が達成できることが判る。

【0184】即ち、本発明の効果はスペーサー層を挟んで、半導体微粒子電極と対極とが接する形態において特にその効果が発揮されることが判る。

【0185】

【表5】

表5

電池	サンプルNo.	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
E (本発明)	1	6.5	0.60	0.56	3.5
	2	6.6	0.62	0.55	3.6
	3	6.7	0.63	0.57	3.9
F (本発明)	1	10.0	0.63	0.70	7.1
	2	9.5	0.62	0.71	6.7
	3	9.3	0.61	0.72	6.5
G (比較例)	1	6.4	0.60	0.50	3.1
	2	6.6	0.62	0.55	3.6
	3	6.6	0.61	0.54	3.5
H (比較例)	1	9.2	0.60	0.43	3.8
	2	9.3	0.60	0.50	4.5
	3	8.8	0.61	0.40	3.4

【0186】

【発明の効果】本発明によって、内部短絡による性能劣化を起こすことの無い、高性能の色素増感光電変換素子および光電気化学電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した光電気化学電池の構成を示す断面図である。

【図2】光電気化学電池の基本的な構成例を示す断面図である。

【図3】光電気化学電池の基本的な構成例を示す断面図である。

【図4】基板一体型のモジュール構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 導電性ガラス

2 導電剤層

3 色素吸着TiO<sub>2</sub>層

4 スペース層

5 電解液

6 白金層

7 ガラス

8 金属層

9 金属リード

10 スペース層

11 電荷移動層

12 透明導電層

13 透明基板

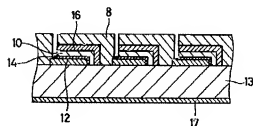
14 色素吸着TiO<sub>2</sub>層

15 支持基板

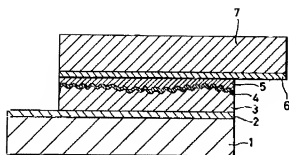
16 固体の電荷移動層

17 反射防止層

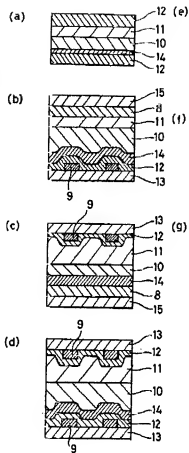
【図4】



【図1】



【図2】



【図3】

